

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-256190

(P2002-256190A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 9 D	11/00	C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J	2/01	B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M	5/00	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-119516(P2001-119516)	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成13年4月18日 (2001.4.18)	(72) 発明者	吉沢 友海 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-392500(P2000-392500)	(72) 発明者	川島 保彦 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
(32) 優先日	平成12年12月25日 (2000.12.25)	Fターム(参考)	2C056 FC02 2H086 BA15 BA31 BA33 BA34 BA41 BA53 BA55 BA59 BA60 4J039 BE01 BE02 BE12 CA03 GA24
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 インクセット及び記録方法

(57) 【要約】

【課題】 印画後時間を経過しても滑らかな階調を保持することができるインクセット及び記録方法、さらに印画後時間を経過しても色バランスを保持できるインクセット及び記録方法の提供。

【解決手段】 色材、水溶性有機溶媒および水を含有するインクジェット用インクで、同じ色相で濃度の異なる複数のインクを有するインクセットにおいて、同じ色相のインクのうち最大の表面張力を有するインクの表面張力 $\sigma 1$ と、最小の表面張力を有するインクの表面張力 $\sigma 2$ との間に下記の式1の関係を満たすことを特徴とするインクセット。

式1  $\sigma 2 / \sigma 1 > 0.7$

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 同じ色相で濃度の異なる複数のインクジェット用インクを有するインクセットにおいて、各インクは色材、水溶性有機溶媒および水を含有し、同じ色相のインクのうち最大の表面張力を有するインクの表面張力 $\sigma 1$ と、最小の表面張力を有するインクの表面張力 $\sigma 2$ との間に下記の式 1 の関係を満たすことを特徴とするインクセット。

$$\text{式 1} \quad \sigma 2 / \sigma 1 > 0.7$$

【請求項 2】  $\sigma 1$ と $\sigma 2$ の関係が下記式 2 の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 記載のインクセット。

$$\text{式 2} \quad \sigma 2 / \sigma 1 > 0.85$$

【請求項 3】 インクセットを複数の色相で用い、それぞれの色相において、上記式 2 を満足することを特徴とする請求項 2 記載のインクセット。

【請求項 4】 同じ色相で濃度の異なる複数のインクジェット用インクを有するインクセットにおいて、各インクは色材、水溶性有機溶媒および水を含有し、色相の異なるインクセット全てのインクのうち最大の表面張力を有するインクの表面張力 $\sigma_{\max}$ と、最小の表面張力を有するインクの表面張力 $\sigma_{\min}$ との間に下記の式 4 の関係を満たすことを特徴とするインクセット。

$$\text{式 4} \quad \sigma_{\min} / \sigma_{\max} > 0.6$$

【請求項 5】 インク中のカルシウムイオン、マグネシウムイオンおよび鉄イオンの総量が 10 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 4 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 6】 インク中の鉄イオンの濃度が 0.01 ~ 3 ppm であることを特徴とする請求項 5 に記載のインクセット。

【請求項 7】 インク中のマグネシウムイオンの濃度が 2 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 8】 インク中のマグネシウムイオンの濃度が 0.01 ~ 2 ppm であることを特徴とする請求項 7 に記載のインクセット。

【請求項 9】 インク中のカルシウムイオンの濃度が 3 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 8 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 10】 インク中のケイ素の含有量が 10 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 9 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 11】 インク中のニッケルの含有量が 2.0 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 10 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 12】 インク中のバリウム含有量が 2.0 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 11 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 13】 インク中の亜鉛含有量が 2.0 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 12 の何れか

1 項に記載のインクセット。

【請求項 14】 インク中のクロム含有量が 2.0 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 13 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 15】 インク中のストロンチウム含有量が 1.0 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 14 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 16】 インク中のアルミニウムの含有量が 5.0 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 15 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 17】 インク中のジルコニウムの含有量が 10.0 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 16 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 18】 インク中のジルコニウムの含有量が 2.0 ppm 以下であることを特徴とする請求項 17 に記載のインクセット。

【請求項 19】 インク中のマンガンの含有量が 2.0 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 18 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 20】 おなじ色相で濃度の異なるインクを有する少なくとも 1 色のインクセットのインク中のナトリウムの含有量が 500 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 19 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 21】 インク中のカリウムの含有量が 500 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 18 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 22】 インク中に錯化剤を有することを特徴とする請求項 1 から 20 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 23】 7 種以上のインクを有し、3 つ以上の色相の異なるインクセットを形成し、各色相においても前記式 1 の関係であることを特徴とする請求項 1 から 22 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 24】 濃度の異なる 2 種以上のブラックインクを有することを特徴とする請求項 23 に記載のインクセット。

【請求項 25】 水溶性有機溶媒のうち 2 価アルコールが 50 % 以上であることを特徴とする請求項 1 から 24 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 26】 請求項 1 から 25 のいずれか 1 項に記載のインクセットを用いて、支持体上に無機微粒子と親水性バインダーを含有する多孔質のインク受容層を有する受像シートに付着させることを特徴とする記録方法。

【請求項 27】 無機微粒子がシリカ微粒子であることを特徴とする請求項 26 に記載の記録方法。

【請求項 28】 インク受容層の空隙径が 10 nm ~ 100 nm であることを特徴とする請求項 26 又は 27 に記載の記録方法。

【請求項 29】 インク受容層がカチオン性定着剤を含

有することを特徴とする請求項 2 6 から 2 8 の何れか 1 項に記載の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット用インクセット及び該インクセットを用いた記録方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】現状のインクジェット記録方法においては、低濃度部分を淡色インクで印字し、高濃度部分を濃色インクで印字することにより階調を滑らかに再現できる方法が取られている。インクジェット用インクはインク受容層に付着したとき、ドットを形成し受容層内面に浸透すると共に受容層表面に広がり、隣りにあったドットとは一部が重なり合って広がる。

【0 0 0 3】濃淡インクで染料の量が大幅に変わると、同じ量の界面活性剤を添加しても表面張力が異なる場合が多く、これは染料の種類によっても異なる。

【0 0 0 4】また、色材がインク受容層の深い部分まで浸透すると画像の光学濃度が低下することが多い。

【0 0 0 5】従って、時間と共に各色のドット径が変化し、または色材の深さ方向の分布が変化して、色の変動が生じる。

【0 0 0 6】濃色インクと淡色インクで長時間にわたる色材の広がりが違っていると、印画後の時間経過と共に濃色インクで形成した高濃度部分の階調と、淡色インクで形成した低濃度部分の階調がつながらなくなる。

【0 0 0 7】即ち、低濃度部分と高濃度部分の濃度変化のバランスが崩れると階調が時間経過と共に崩れてきて、滑らかな階調が得られなくなるという問題が発生する。

【0 0 0 8】この問題は特に水溶性の染料を含有するインクを用いたときに顕著になる。さらに、濃度は各色同程度に同じ速度で変化する場合には色の変動は目立たないが、各色の濃度のバランスが崩れると更に色変動が目立つようになる。

【0 0 0 9】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は画像印画後の時間を経過しても滑らかな階調を保持することができ、かつ色バランスを保持できるインクセットを提供することにある。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成できる。

【0 0 1 1】(1) 同じ色相で濃度の異なる複数のインクジェット用インクを有するインクセットにおいて、各インクは色材、水溶性有機溶媒および水を含有し、同じ色相のインクのうち最大の表面張力を有するインクの表面張力 $\sigma 1$ と、最小の表面張力を有するインクの表面張力 $\sigma 2$ との間に下記の式 1 の関係を満たすことを特徴と

するインクセット。

【0 0 1 2】式 1  $\sigma 2 / \sigma 1 > 0.7$

(2)  $\sigma 1$  と  $\sigma 2$  の関係が下記式 2 の関係を満たすことを特徴とする (1) 記載のインクセット。

【0 0 1 3】式 2  $\sigma 2 / \sigma 1 > 0.85$

(3) インクセットを複数の色相で用い、それぞれの色相において、上記式 2 を満足することを特徴とする

(2) 記載のインクセット。

【0 0 1 4】(4) 同じ色相で濃度の異なる複数のインクジェット用インクを有するインクセットにおいて、各インクは色材、水溶性有機溶媒および水を含有し、色相の異なるインクセット全てのインクのうち最大の表面張力を有するインクの表面張力 $\sigma_{max}$ と、最小の表面張力を有するインクの表面張力 $\sigma_{min}$ との間に下記の式 4 の関係を満たすことを特徴とするインクセット。

【0 0 1 5】式 4  $\sigma_{min} / \sigma_{max} > 0.6$

(5) インク中のカルシウムイオン、マグネシウムイオンおよび鉄イオンの総量が 10 ppm 以下であることを特徴とする (1) から (4) の何れか 1 項に記載のインクセット。

【0 0 1 6】(6) インク中の鉄イオンの濃度が 0.01 ~ 3 ppm であることを特徴とする (5) に記載のインクセット。

【0 0 1 7】(7) インク中のマグネシウムイオンの濃度が 2 ppm 以下であることを特徴とする (1) から (5) の何れか 1 項に記載のインクセット。

【0 0 1 8】(8) インク中のマグネシウムイオンの濃度が 0.01 ~ 2 ppm であることを特徴とする (7) に記載のインクセット。

【0 0 1 9】(9) インク中のカルシウムイオンの濃度が 3 ppm 以下であることを特徴とする (1) から (8) の何れか 1 項に記載のインクセット。

【0 0 2 0】(10) インク中のケイ素の含有量が 10 ppm 以下であることを特徴とする (1) から (9) の何れか 1 項に記載のインクセット。

【0 0 2 1】(11) インク中のニッケルの含有量が 2.0 ppm 以下であることを特徴とする (1) から (10) の何れか 1 項に記載のインクセット。

【0 0 2 2】(12) インク中のバリウム含有量が 2.0 ppm 以下であることを特徴とする (1) から (11) の何れか 1 項に記載のインクセット。

【0 0 2 3】(13) インク中の亜鉛含有量が 2.0 ppm 以下であることを特徴とする (1) から (12) の何れか 1 項に記載のインクセット。

【0 0 2 4】(14) インク中のクロム含有量が 2.0 ppm 以下であることを特徴とする (1) から (13) の何れか 1 項に記載のインクセット。

【0 0 2 5】(15) インク中のストロンチウム含有量が 1.0 ppm 以下であることを特徴とする (1) から (14) の何れか 1 項に記載のインクセット。

【0026】(16) インク中のアルミニウムの含有量が5.0ppm以下であることを特徴とする(1)から(15)の何れか1項に記載のインクセット。

【0027】(17) インク中のジルコニウムの含有量が10.0ppm以下であることを特徴とする(1)から(16)の何れか1項に記載のインクセット。

【0028】(18) インク中のジルコニウムの含有量が2.0ppm以下であることを特徴とする(17)に記載のインクセット。

【0029】(19) インク中のマンガンの含有量が2.0ppm以下であることを特徴とする(1)から(18)の何れか1項に記載のインクセット。

【0030】(20) おなじ色相で濃度の異なるインクを有する少なくとも1色のインクセットのインク中のナトリウムの含有量が500ppm以下であることを特徴とする(1)から(19)の何れか1項に記載のインクセット。

【0031】(21) インク中のカリウムの含有量が500ppm以下であることを特徴とする(1)から(18)の何れか1項に記載のインクセット。

【0032】(22) インク中に錯化剤を有することを特徴とする(1)から(20)の何れか1項に記載のインクセット。

【0033】(23) 7種以上のインクを有し、3つ以上の色相の異なるインクセットを形成し、各色相においても前記1の関係であることを特徴とする(1)から(22)のいずれか1項に記載のインクセット。

【0034】(24) 濃度の異なる2種以上のブラックインクを有することを特徴とする(23)に記載のインクセット。

【0035】(25) 水溶性有機溶媒のうち2価アルコールが50%以上であることを特徴とする(1)から(24)のいずれか1項に記載のインクセット。

【0036】(26) 前記(1)から(25)のいずれか1項に記載のインクセットを用いて、支持体上に無機微粒子と親水性バインダーを含有する多孔質のインク受容層を有する受像シートに付着させることを特徴とする記録方法。

【0037】(27) 無機微粒子がシリカ微粒子であることを特徴とする(26)に記載の記録方法。

【0038】(28) インク受容層の空隙径が10nm~100nmであることを特徴とする(26)又は(27)に記載の記録方法。

【0039】(29) インク受容層がカチオン性定着剤を含有することを特徴とする(26)から(28)の何れか1項に記載の記録方法。

【0040】以下、本発明を更に詳細に述べる。本発明においては、同じ色相で濃度の異なるインク、例えば、シアン染料を使ったインクについて濃色インクと淡色インクを、染料の濃度を変えることにより作製される。

【0041】淡色インクの染料の濃度は濃色インクの1/10~1/2が好ましい。色剤としては、例えば、顔料、染料或いは色素等特に限定されないが、染料の方が拡散性が高いので本発明の効果が大きい。染料としては酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料、あるいは食品用色素等が挙げられる。

【0042】以下に代表的染料を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〈直接染料〉C. I. ダイレクトイエロー1、4、8、11、12、24、26、27、28、33、39、44、50、58、85、86、100、110、120、132、142、144、C. I. ダイレクトレッド1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、47、48、51、62、63、75、79、80、81、83、89、90、94、95、99、220、224、227、243、C. I. ダイレクトブルー1、2、6、8、15、22、25、71、76、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、163、165、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、236、237、C. I. ダイレクトブラック2、3、7、17、19、22、32、38、51、56、62、71、74、75、77、105、108、112、117、154、

〈酸性染料〉C. I. アシッドイエロー2、3、7、17、19、23、25、29、38、42、49、59、61、72、99、C. I. アシッドオレンジ56、64、C. I. アシッドレッド1、8、14、18、26、32、37、42、52、57、72、74、80、87、115、119、131、133、134、143、154、186、249、254、256、C. I. アシッドバイオレット11、34、75、C. I. アシッドブルー1、7、9、29、87、126、138、171、175、183、234、236、249、C. I. アシッドグリーン9、12、19、27、41、C. I. アシッドブラック1、2、7、24、26、48、52、58、60、94、107、109、110、119、131、155、

〈反応性染料〉C. I. リアクティブイエロー1、2、3、13、14、15、17、37、42、76、95、168、175、C. I. リアクティブレッド2、6、11、21、22、23、24、33、45、111、112、114、180、218、226、228、235、C. I. リアクティブブルー7、14、15、18、19、21、25、38、49、72、77、176、203、220、230、235、C. I. リアクティブオレンジ5、12、13、35、95、C. I. リアクティブブラウン7、11、33、37、46、C. I. リアクティブグリーン8、19、

C. I. リアクティブバイオレット 2、4、6、8、21、22、25、C. I. リアクティブブラック 5、8、31、39

〈塩基性染料〉

C. I. ベーシックイエロー 11、14、21、32

C. I. ベーシックレッド 1、2、9、12、13

C. I. ベーシックバイオレット 3、7、14

C. I. ベーシックブルー 3、9、24、25

本発明のインクに用いることの出来る染料としては、この他にキレート染料及びいわゆる銀色素漂白法感光材料（例えばチバガイギー製チバクローム）に用いられるアゾ染料を挙げることが出来る。

【0043】キレート染料に関しては例えば英国特許 1, 077, 484号に記載されている。

【0044】銀色素漂白法感光材料用アゾ染料に関しては、例えば英国特許 1, 039, 458号、同 1, 004, 957号、同 1, 077, 628号、米国特許 2, 612, 448号に記載されている。

【0045】本発明に使用できる顔料としては、従来公知の有機及び無機顔料が使用できる。例えばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササンジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられる。

【0046】本発明に用いられる水溶性有機溶媒としては以下の例があげられる。アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、チオジグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチ

レングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等）、アミン類（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等）、アミド類（例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等）、複素環類（例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド等）、スルホン類（例えば、スルホラン等）、スルホン酸塩類（例えば1-ブタンスルホン酸ナトリウム塩等）、尿素、アセトニトリル、アセトン等ももちいることができる。

【0047】これらのうち2価アルコールが水溶性有機溶媒の50%以上含有されることが階調の経時変動の点から好ましい。

【0048】2価アルコールとして好ましくはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール等が挙げられる。特に好ましいのはエチレングリコールおよびプロピレングリコールである。

【0049】本発明において、インクは表面張力を調整するために界面活性剤を含有しても良い。本発明のインクに好ましく使用される界面活性剤としては、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、高級脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。特にアニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

【0050】ケイ素、ニッケル、バリウム、亜鉛、クロム、ストロンチウム、アルミニウム、ジルコニウム、マンガ、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、および鉄の各イオンの調整方法を以下に挙げる。

【0051】所定濃度の染料水溶液をICP-AESにより測定し、インクで使用される染料濃度に換算してインクの状態のイオン濃度を算出する。水は蒸留水またはイオン交換水を使用することによりインク形成時のイオン濃度が推定できる。

【0052】次にその他の添加剤などを加えて、インクを作製し、インク中の上記イオン濃度をICP-AESにより測定する。目標のイオン濃度を超えるときは、染料

水溶液をイオン交換樹脂に通してイオン濃度を低下させることができる。イオン交換を複数回行い更にイオン濃度を低下させることができる。これによっても所望のイオン濃度に至らなかった場合は、染料以外の添加剤についてもイオン交換等の処理を行う。また、必要に応じて、活性炭処理や限外濾過膜による濾過等の処理を加えてもよい。

【0053】受像シートについて以下に説明する。受像シートは支持体上にインク受容層を有する構成からなり、更に支持体とインク受容層との間には接着性を向上10するための下引き層を有していてもよい。

#### 【0054】インク受容層

インク受容層とはインクジェットヘッドより吐出されたインクを受容する層であり、吸収し易くするための無機微粒子等の充填剤とバインダを含有する層である。

【0055】無機微粒子の例としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソ20ウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。特に好ましいのは、シリカである。

【0056】インク受容層に用いられるバインダとしては親水性バインダが好ましく、従来インクジェット用記録用紙で公知の親水性バインダーを用いることができる。例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、寒天、デキストリンなどを30挙げるができる。特に造膜性の良好なポリビニルアルコールが好ましい。

【0057】好ましく用いられるポリビニルアルコールはケン化度が70~100%、平均重合度が2000~5000であり、最も好ましくはケン化度が80~99%、平均重合度が2200~4500である。上記ポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して40得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン変性したポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0058】インク受容層が含有する無機微粒子は記録用紙1m<sup>2</sup>当たり5~30gであり、好ましくは10~25gである。又、親水性バインダーに対する無機微粒子の質量比は1~15が好ましく、更に好ましくは1.5~8である。

【0059】インク受容層にはカチオン性定着剤を用いることが好ましく、カチオン性定着剤としてはカチオン50

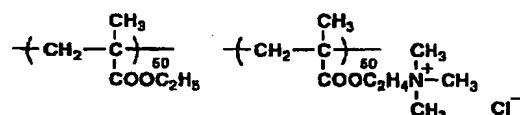
性ポリマーおよび表面がカチオン性である無機微粒子が挙げられる。カチオン性ポリマーとしてはインクジェット用記録用紙で従来公知のものを用いることができ、例えば前記インクジェットプリンター技術と材料や特開平9-193532号に記載されている化合物が挙げられる。

【0060】本発明において特に好ましいカチオン性ポリマーは第4級アンモニウム塩基をポリマーの主鎖又は側鎖に有するポリマーであり、ジメチルアミンエピハドリン縮合物、ポリジアリルジメチルアンモニウム塩およびその共重合体、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム塩の単独重合体又は共重合体、N,N,N-トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレートクロライドの単独重合体又は共重合体等である。以下に、本発明に好ましく用いられる第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーの具体例を示す。

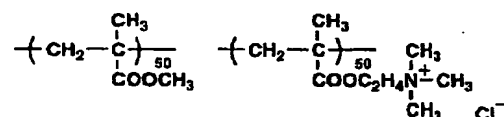
#### 【0061】

##### 【化1】

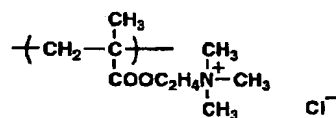
##### P-1



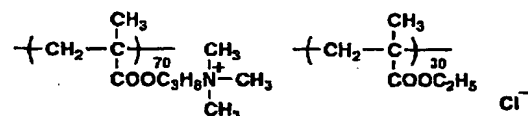
##### P-2



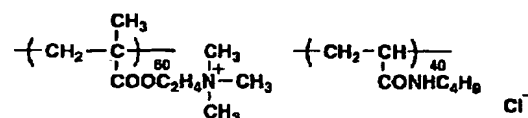
##### P-3



##### P-4



##### P-5



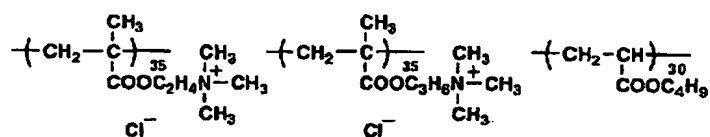
#### 【0062】

##### 【化2】

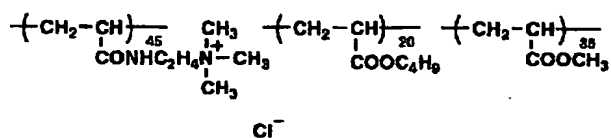
11

12

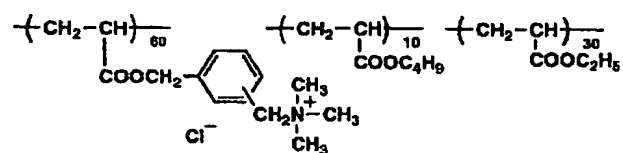
P-6



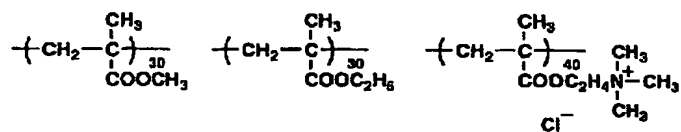
P-7



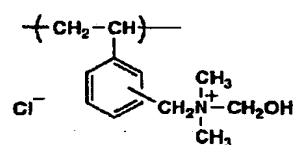
P-8



P-9



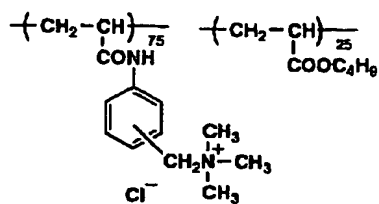
P-10



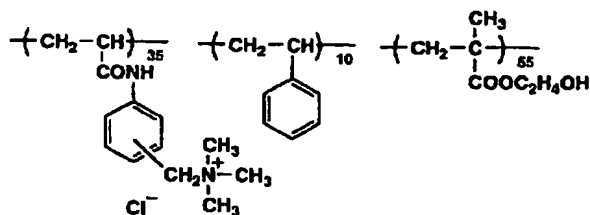
【0063】

【化3】

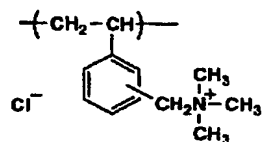
P-11



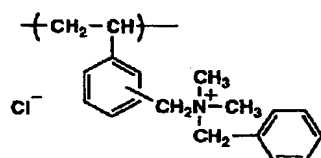
P-12



P-13



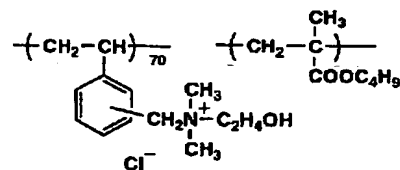
P-14



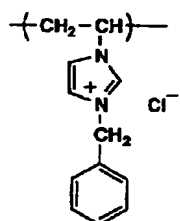
\* \* 【化4】

【0064】

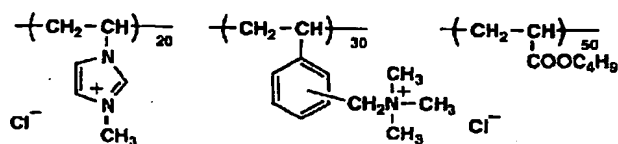
P-15



P-16



P-17





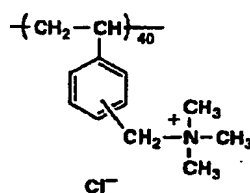
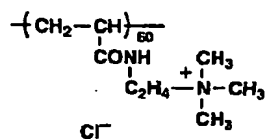
15

16

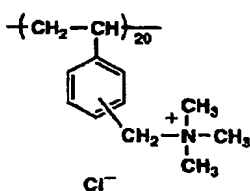
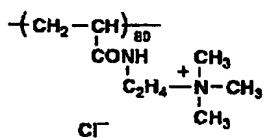
【0065】

\* \* 【化5】

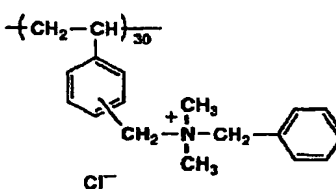
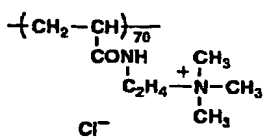
P-18



P-19



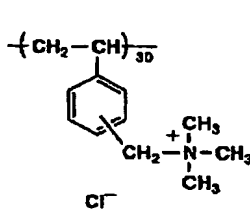
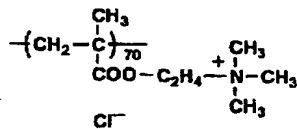
P-20



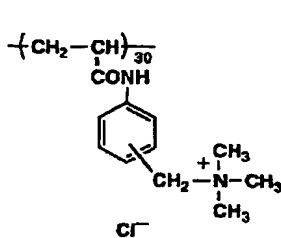
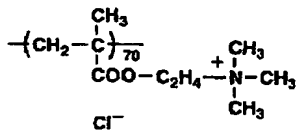
【0066】

※ ※ 【化6】

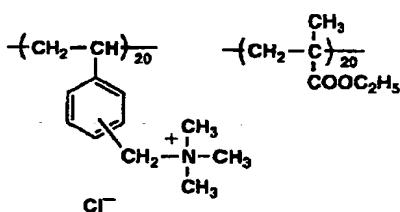
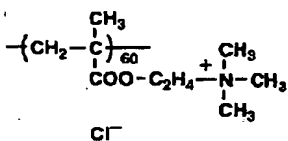
P-21



P-22



P-23



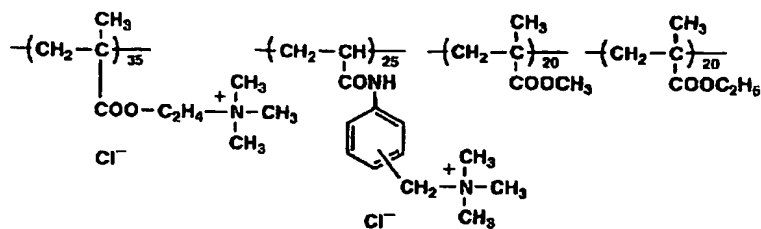
【0067】

【化7】

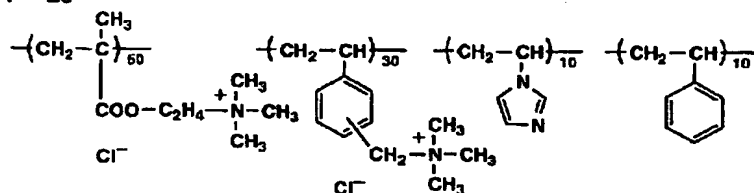
17

18

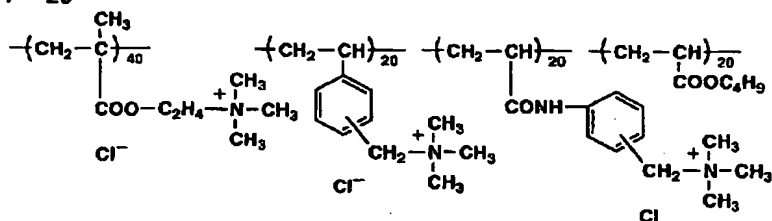
P-24



P-25

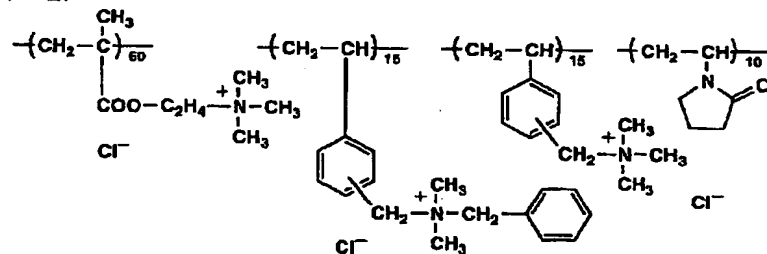


P-26

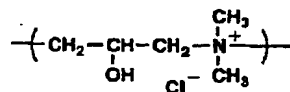


\* \* 【化8】

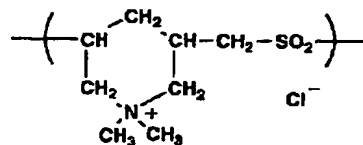
P-27



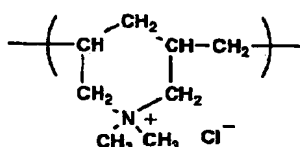
P-28



P-29



P-30



【0068】

【0069】上記カチオン性ポリマーの数平均分子量は 2000～10万の物が好ましく、3000～8万の物 50 が特に好ましい。上記カチオン性ポリマーの使用量は記録用紙1m<sup>2</sup>当たり通常0.1～10g、好ましくは

0.2~5gの範囲である。

【0070】表面がカチオン性である無機微粒子としては、例えばアルミナ、擬ペーライト、表面がアルミニウムで表面処理されたカチオン変成シリカ、さらには特開平8-34160号に記載されているような、表面がアニオン性であるシリカ粒子表面に、カチオン性基とシリカ粒子と反応し得る基（トリスメトキシシリル基等）を有する化合物を反応させて得られるシリカ粒子などが挙げられる。

【0071】インク受容層中には皮膜の造膜性を改善し、又皮膜の耐水性や強度を高める目的で親水性バインダーの有機又は無機の架橋剤を使用することができる。

【0072】好ましい架橋剤としてはホウ酸が挙げられるが、ホウ酸とホウ酸以外の架橋剤を併用することが階調を早期に安定化できる点で好ましい。

【0073】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明\*

塗布液組成（1L当たり）：

気相法により合成されたシリカ（トクヤマ製QS-20）	90g
カチオン性ポリマーP-13	8g
ポリビニルアルコール（平均重合度3500、ケンカ度88%）	10g
ポリビニルアルコール（平均重合度4500、ケンカ度88%）	5g
ホウ酸	0.8g
ほう砂	0.4g
サポニン	0.10g
ベタイン型フッ素系界面活性剤FS-1	0.02g

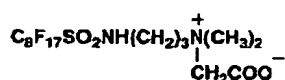
尚、塗布液の調整は、シリカ粉末をイオン交換水に分散した後、カチオン性ポリマー水溶液、ホウ酸とほう砂、2種のポリビニルアルコールを混合した水溶液、サポニンとFS-1を順次添加混合し塗布液とした。

【0077】塗布は40℃で行い、塗布後、一旦5℃に10秒間冷却した後、20℃の風で20秒間、65℃の風で1分間、50℃の風で1分間、40℃の風で1分間乾燥した。

【0078】

【化9】

FS-1



40

※

淡色シアンインク

エチレングリコール

プロピレングリコール

Acid blue 9（10%水溶液）

プリベントール（ゼネカ社製）

プロキセル（バイエル社製）

イオン交換水

24質量部

22質量部

7.5質量部

0.2質量部

0.04質量部

100質量部仕上げた。

【0083】

濃色シアンインク

\*するが、本発明の実施態様これらに限定されるものではない。

【0074】実施例A

受像シート1の作製

支持体の作製

坪量200g/m<sup>2</sup>の紙基材の表裏面に、酸化チタンを含有しHDPE（高密度ポリエチレン）とLDPE（低密度ポリエチレン）の混合物からなるPE（ポリエチレン）で塗布膜厚が31μmになるように溶融押し出し法で被覆した。表面をコロナ放電処理しゼラチン下引き層を設けた。

【0075】ゼラチン下引き層の上に、以下の組成の塗布液を湿潤膜厚が180μmになるようにスライドホッパー方式で塗布し、乾燥膜厚が40μmのインク受容層を設けて受像シート1を得た。

【0076】

※【0079】空隙径の平均は水銀ポロシメーター（島津ポアライザー9220型）を用いて初期圧0.1MPaの条件で測定した。その結果、空隙径の平均は20nmであった。

【0080】受像シート2の作製

カチオン性ポリマーP-13を用いなかったほかは受像シート1と同様に作製した。

【0081】インクセット1（実施例1）の作製

下記の各染料の10%水溶液は活性炭に通した後、イオン交換樹脂を3回通した。更に限外ろ過を行いろ過により減少した水分をイオン交換水により補充した。

【0082】

21	22
エチレングリコール	15質量部
プロピレングリコール	25質量部
Acid blue 9 (10%水溶液)	36質量部
ブリエントール	0.2質量部
プロキセル	0.04質量部
イオン交換水	100質量部仕上げた。

【0084】インクセット2（比較例1）の作製  
上記の各染料の10%水溶液は活性炭、イオン交換樹脂、限外ろ過の各処理を行わなかった。水は井水を用いた。その他はインクセット1と同様に作製した。

\*下記の各染料の10%水溶液は活性炭に通した後、イオン交換樹脂を3回通した。更に限外ろ過を行いろ過により減少した水分をイオン交換水により補充した。

10 【0086】

【0085】インクセット3（実施例3）の作製

\*

淡色マゼンタインク	
エチレングリコール	24質量部
プロピレングリコール	22質量部
Acid Red 52 (10%水溶液)	9.57質量部
界面活性剤（オルフィンE1010、日信化学社製）	0.05質量部
ブリエントール	0.2質量部
プロキセル	0.04質量部
1mol/L NaOH	0.032質量部
イオン交換水で	100質量部に仕上げた。

【0087】

濃色マゼンタインク	
エチレングリコール	7.5質量部
プロピレングリコール	40質量部
Acid Red 52 (10%水溶液)	38.25質量部
EDTA4Na	0.3質量部
ブリエントール	0.2質量部
プロキセル	0.04質量部
イオン交換水	100質量部に仕上げた。

【0088】インクセット4（実施例4）の作製

30※の他はインクセット3と同様に作製した。

下記の各染料の10%水溶液は活性炭に通した後、イオン交換樹脂を1回通した。限外ろ過は行わなかった。そ※

【0089】

淡色マゼンタインク	
エチレングリコール	24質量部
プロピレングリコール	22質量部
Acid Red 52 (10%水溶液)	9.57質量部
界面活性剤（オルフィンE1010）	0.05質量部
ブリエントール	0.2質量部
プロキセル	0.04質量部
1mol/L NaOH	0.032質量部
イオン交換水で	100質量部に仕上げた。

【0090】

濃色マゼンタインク	
エチレングリコール	7.5質量部
プロピレングリコール	40質量部
Acid Red 52 (10%水溶液)	38.25質量部
EDTA4Na	0.3質量部
ブリエントール	0.2質量部
プロキセル	0.04質量部
イオン交換水	100質量部に仕上げた。

【0091】インクセット5（実施例5）の作製  
下記の各染料の10%水溶液は活性炭に通した後、イオン交換樹脂を3回通した。更に限外ろ過を行いろ過によ\*

\*り減少した水分をイオン交換水により補充した。

【0092】

淡色イエローインク	
エチレングリコール	24質量部
プロピレングリコール	22質量部
Direct Yellow 86 (10%水溶液)	1.97質量部
Acid Yellow 79 (10%水溶液)	10.24質量部
ブリエントール	0.2質量部
プロキセル	0.04質量部
1mol/L NaOH	0.028質量部
イオン交換水で	100質量部に仕上げた。

【0093】

濃色イエローインク	
エチレングリコール	18質量部
プロピレングリコール	27質量部
Direct Yellow 86 (10%水溶液)	7.88質量部
Acid Yellow 79 (10%水溶液)	40.95質量部
ブリエントール	0.2質量部
プロキセル	0.04質量部
イオン交換水で	100質量部に仕上げた。

【0094】

淡色マゼンタインク	
エチレングリコール	24質量部
プロピレングリコール	22質量部
Acid Red 249 (10%水溶液)	9.57質量部
界面活性剤（オルフィンE1010）	0.05質量部
ブリエントール	0.2質量部
プロキセル	0.04質量部
1mol/L NaOH	0.032質量部
イオン交換水で	100質量部に仕上げた。

【0095】

濃色マゼンタインク	
エチレングリコール	7.5質量部
プロピレングリコール	40質量部
Acid Red 249 (10%水溶液)	38.25質量部
EDTA4Na	0.3質量部
ブリエントール	0.2質量部
プロキセル	0.04質量部
イオン交換水	100質量部に仕上げた。

【0096】

淡色シアンインク	
エチレングリコール	24質量部
プロピレングリコール	22質量部
Direct Blue 199 (10%水溶液)	9.23質量部
界面活性剤（オルフィンE1010）	0.1質量部
ブリエントール	0.2質量部
プロキセル	0.04質量部
1mol/L NaOH	0.032質量部
イオン交換水で	100質量部に仕上げた。

【0097】

濃色シアンインク	
エチレングリコール	7.5質量部
プロピレングリコール	40質量部
Direct Blue 199 (10%水溶液)	36.9質量部
プリベントール	0.2質量部
プロキセル	0.04質量部
イオン交換水	100質量部に仕上げた。

【0098】 淡色ブラックインク及び濃色ブラックイン \*換樹脂を通した。

クは下記の材料を混合しインクを作製した後、イオン交\*10 【0099】

淡色ブラックインク	
エチレングリコール	24質量部
プロピレングリコール	22質量部
Direct Yellow 86 (10%水溶液)	4.69質量部
Acid Red 249 (10%水溶液)	7.88質量部
Direct Blue 199 (10%水溶液)	5.91質量部
界面活性剤 (オルフィンE1010)	0.05質量部
プリベントール	0.2質量部
プロキセル	0.04質量部
イオン交換水で	100質量部に仕上げた。

【0100】

濃色ブラックインク	
エチレングリコール	24質量部
プロピレングリコール	22質量部
イオン交換水	42質量部
Direct Yellow 86 (粉体)	2.94質量部
Acid Red 249 (粉体)	3.96質量部
Direct Blue 199 (粉体)	2.5質量部
界面活性剤 (オルフィンE1010)	0.08質量部
プリベントール	0.2質量部
プロキセル	0.04質量部
イオン交換水	100質量部に仕上げた。

【0101】 上記インク中の金属イオンの測定はICP-AES (セイコー電子工業製のSPS-4000) により行った。

【0102】 インクセット6 (実施例6) の作製  
淡色ブラックインク及び淡色イエローインクを使用しないほかはインクセット5と同じ。

【0103】 インクセット7 (実施例7) の作製  
濃色シアンインクと淡色シアンインクをインクセット2 40  
のものに変えたほかはインクセット5と同様に作製した。

【0104】 比較用セット (比較例2)  
活性炭、イオン交換樹脂、限外ろ過の各処理を行わず、界面活性剤を添加しなかったほかはインクセット5と同様に作製した。

【0105】 プリント  
特開平11-99644号に記載の圧電性セラミックを用いたインクジェットヘッドにより、下記の条件で上記インクセットのインクを吐出し、実施例1~7、比較例 50

1、2は受像シート1に記録した。

【0106】 吐出条件

駆動周波数: 30kHz

液滴量: 7pl

記録密度: 720dpi (dpiは2.54cm当たりのドットの数を表す)

記録画像: 一定面積当たりのドット密度を変えて階調を有する画像を作製した。濃色インクと淡色インクのドットは画像記録後1分で階調のつながりが滑らかになるように、配置した。

【0107】 画像の放置条件

画像記録1分後の画像を見た後、25℃相対湿度60%で、3時間後、24時間後、および1週間後の画像を目視により観察した。

【0108】 表面張力の測定方法

ウィルヘルミー型表面張力計により、相対湿度55%±3℃の環境で測定した。

【0109】 評価

階調のつながり

◎: 全ての時間で階調のつながりが滑らかだった

○: 1週間後に観察したときに階調のつながりの悪さが認められた

△: 24時間後に観察したときに階調のつながりの悪さが認められた

×: 3時間後に観察したときに階調のつながりの悪さが認められた。

【0110】低濃度部と高濃度部の色のバランス

◎: 全ての時間で低濃度部から高濃度部まで色バランス\*10

\*がとれていた

○: 1週間後に観察したときに低濃度部と高濃度部で色バランスが異なっていた

△: 24時間後に観察したときに低濃度部と高濃度部で色バランスが異なっていた

×: 3時間後に観察したときに低濃度部と高濃度部で色バランスが異なっていた。

【0111】

【表1】

		実施 例 1	比較 例 1	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7	比較 例 2
濃色 シアン インク	表面張力(mN/m)	45.0	26.0			47.0			24.0
	Ca+Mg+Fe(ppm)	5.0	22.0			9.0			25.0
	Mg(ppm)	1.5	6.5			1.0			6.5
	Ca(ppm)	2.5	12.0			1.0			16.0
淡色 シアン インク	表面張力(mN/m)	43.0	39.0			41.0		比較例 1 と同じ	36.0
	Ca+Mg+Fe(ppm)	2.5	16.0			3.0 以下			12.0
	Mg(ppm)	0.5	5.0			0.5 以下			3.0
	Ca(ppm)	1.0	10.0			0.5 以下			4.5
シアン インク	$\sigma 2 / \sigma 1$	0.96	0.67			0.87			0.67
濃色 マゼンタ インク	表面張力(mN/m)			49.0	32.0	47.0			22.0
	Ca+Mg+Fe(ppm)			5.0	11.0	7.0			42.0
	Mg(ppm)			1.5	3.0	1.5			19.0
	Ca(ppm)			2.0	2.0	2.0			29.0
	Na					120			2700
	K					200			3500
	Si					1.0			35.0
	Ni					1.0 以下			11.0
	Ba					1.5			9.5
	Zn					0.8			8.0
	Cr					1.0 以下	実施例 5 と同じ		5.5
	Sr					0.5 以下			5.0
	Mn					1.7			10.5
	Al					5.0 以下			18.0
	Zr					1.3	実施例 5 と同じ		13.0
	表面張力			43.0	41.0	43.0			40.0
	Ca+Mg+Fe(ppm)			2.5	6.0	3.0 以下			16.0
	Mg(ppm)			0.5	1.5	0.5 以下			6.5
	Ca(ppm)			1.0	2.0	1.0			9.0
	Na					26			660
	K					48			830
	Si					1.0 以下			12.0
淡色 マゼンタ インク	Ni					1.0 以下			3.5
	Ba					1.0 以下			3.0
	Zn					1.0 以下			3.0
	Cr					1.0 以下			2.5
	Sr					0.5 以下			1.5
	Mn					1.0 以下			3.0
	Al					5.0 以下			7.0
	Zr					1.0 以下			3.0
	マゼンタ インク	$\sigma 2 / \sigma 1$		0.88	0.78	0.91			0.55

【0112】

【表2】

		実施例 1	比較例 1	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 2
濃色 イエロー インク	表面張力					47.0	実施例 5 と同じ		28.0
	Ca+Mg+Fe(ppm)					5.0			33.0
	Mg(ppm)					1.5			9.5
	Ca(ppm)					1.5			13.0
淡色 イエロー インク	表面張力(mN/m)					49.0			46.0
	Ca+Mg+Fe(ppm)					3.0 以下			11.0
	Mg(ppm)					0.5 以下			3.5
	Ca(ppm)					0.5 以下			4.0
イエロー インク	$\sigma_2/\sigma_1$					0.96		実施例 5 と同じ	0.61
濃色 ブラック インク	表面張力(mN/m)					41.0	41.0		22.0
	Ca+Mg+Fe(ppm)					3.5	3.5		16.0
	Mg(ppm)					1.0	1.0		4.5
	Ca(ppm)					1.0	1.0		6.0
淡色 ブラック インク	表面張力(mN/m)					41.0			32.0
	Ca+Mg+Fe(ppm)					3.0 以下			11.0
	Mg(ppm)					0.5 以下			2.5
	Ca(ppm)					0.5 以下			3.5
ブラック インク	$\sigma_2/\sigma_1$					1.00			0.69
全インク	$\sigma_{min}/\sigma_{max}$					0.84	0.87	0.53	0.48
効果	経時での階調のつながり	◎	×	◎	○	◎	◎	△	×
	低濃度部と高濃度部の色バランス					◎	○	△	×
色数						8色	6色	8色	8色

## 【0113】実施例B

受像シート2を用いたほかは実施例5と同様に記録して同様の評価をした。

【0114】評価結果は、階調のつながりは△、低濃度部と高濃度部の色バランスは○であった。

## 【0115】

【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明によるインクセット及び記録方法は印画後時間を経過しても滑らかな階調を保持することができ、さらに印画後時間を経過しても色バランスを保持でき優れた効果を有する。